

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 7月25日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-224555

出 願 人

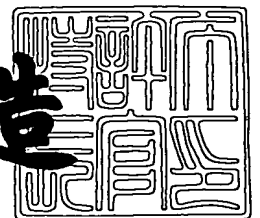
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 9月 4日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3081696

【書類名】 特許願

【整理番号】 FSP-02050

【提出日】 平成13年 7月25日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/26  
B41M 5/40

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県富士宮市大中里 2 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 竹内 公

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-261934

【出願日】 平成12年 8月30日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9800120

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

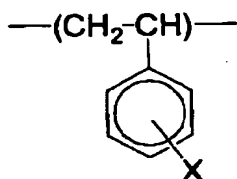
【発明の名称】 感熱記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 支持体上に、少なくとも感熱記録層及び保護層をこの順に有する感熱記録材料において、サーマルヘッドを用いて発色開始エネルギーのときのサーマルヘッドと接触する感熱記録材料の搬送トルク値と、透過濃度 3.0 の熱エネルギーを与える印加エネルギーで記録したときのサーマルヘッドと接触する感熱記録材料の搬送トルク値との差が  $2 \text{ Kg} \cdot \text{cm}$  以下であることを特徴とする感熱記録材料。

【請求項 2】 前記保護層中に、下記構造式 (1) で表される構成単位を有する水溶性高分子を含有することを特徴とする請求項 1 に記載の感熱記録材料。

【化 1】

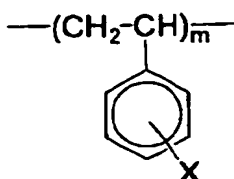


構造式 (1)

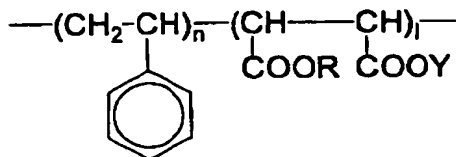
構造式 (1) 中、 $\text{X}$  は  $\text{H}$ 、 $\text{---SO}_3\text{A}$ 、 $\text{---COOA}$   $\text{A}$  は  $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{NH}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH}$  である。

【請求項 3】 前記水溶性高分子が、下記の構造式 (2) ~ (5) の少なくともいずれかの高分子化合物であることを特徴とする請求項 2 に記載の感熱記録材料。

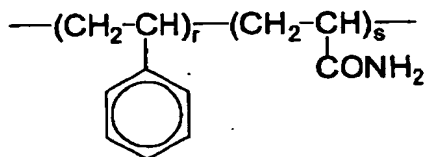
【化 2】



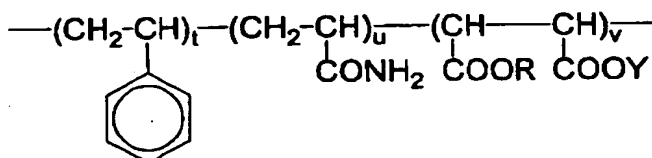
構造式 (2)



構造式 (3)



構造式 (4)



構造式 (5)

構造式 (2) ~ (5) 中、X は  $-\text{SO}_3\text{A}$ 、 $-\text{COOA}$  A は Na、K、 $\text{NH}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH}$ 、m は 10 以上の整数、n は 0.1 ~ 0.9、l は 0.9 ~ 0.1 で  $n + l = 1.0$ 、r は 0.1 ~ 0.9、s は 0.9 ~ 0.1 で  $r + s = 1.0$ 、t は 0.1 ~ 0.9、u は 0.1 ~ 0.9、v は 0.1 ~ 0.9 で  $t + u + v = 1.0$ 、R は炭素数 2 以上のアルキル基、Y は Na、K、 $\text{NH}_4$ 、 $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$  である。

【請求項 4】 前記水溶性高分子が、保護層の全乾燥塗布量の 1 ~ 10 重量 % であることを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 に記載の感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感熱記録材料に関し、詳しくは、医療用記録媒体等に適した高画質

の感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

感熱記録方法は、（１）現像が不要である、（２）支持体が紙の場合、材質が一般紙に近い、（３）取扱いが容易である、（４）発色濃度が高い、（５）記録装置が簡便で信頼性が高く、安価である、（６）記録時の騒音が無い、（７）メンテナンスが不要である、等の利点があることから近年様々な分野で発達しており、例えば、ファクシミリやプリンター等の分野、POS等のラベル分野等に用途が拡大している。

【0003】

上記感熱記録に用いる感熱記録材料としては、電子供与性無色染料と電子受容性化合物との反応を利用したもの、ジアゾ化合物とカプラーとの反応を利用したもの、等が従来から広く知られている。

【0004】

このような背景の下、近年では多色化に対応するため、或いは画像等をオーバーヘッドプロジェクターにより投影したり、画像等をライトテーブル上で直接観察したりする等のために、サーマルヘッドで直接記録することのできる透明な感熱記録材料も開発が望まれてきている。

【0005】

このような透明な感熱記録材料は、通常、プラテンロールを用いて感熱記録材料をサーマルヘッドに圧着させ、プラテンロール又は別途設けた駆動装置により感熱記録材料を搬送しつつ、サーマルヘッドからパルス状に熱印加を行なって画像形成を行なわせる。このとき、サーマルヘッドと記録材料の間の摩擦係数が大きく変動すると、材料の搬送速度が一様でなくなり、ヘッド主査方向の向きに濃度段差が発生する。ファクシミリやPOS用の２値記録ではこの濃度段差は殆ど問題とならないが、階調画像を出力するプリンター用途では濃度段差が目立ち、画像品位を劣化させる。サーマルヘッドと材料間の摩擦係数は、印画エネルギーに依存するため、広いダイナミックレンジが必要な医療用画像では、濃度段差が大きな問題となる。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、ヘッドと感熱記録材料の間の摩擦係数のエネルギー依存性を抑え、印画エネルギー等により発生する濃度段差が少ない高画質の感熱記録材料を提供することを目的とする。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、ヘッドと材料の間の摩擦係数の指標として、感熱記録材料を搬送するプラテンロールの搬送トルクに着目し、このエネルギー依存性をさげるための検討を行なった。そして、本発明者らは、発色開始エネルギーと透過強度 3 . 0 の熱エネルギーを与える印加エネルギーで記録したときのトルク差を 2 K g / c m 以下に抑えることにより濃度ムラが殆ど発生しないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

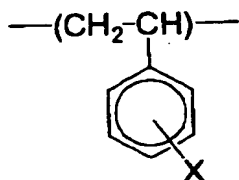
すなわち、本発明は、

< 1 > 支持体上に、少なくとも感熱記録層及び保護層をこの順に有する感熱記録材料において、サーマルヘッドを用いて発色開始エネルギーのときのサーマルヘッドと接触する感熱記録材料の搬送トルク値と、透過濃度 3 . 0 の熱エネルギーを与える印加エネルギーで記録したときのサーマルヘッドと接触する感熱記録材料の搬送トルク値との差が 2 K g · c m 以下であることを特徴とする感熱記録材料である。

< 2 > 前記保護層中に、下記構造式 ( 1 ) で表される構成単位を有する水溶性高分子を含有することを特徴とする前記 < 1 > に記載の感熱記録材料である。

【 0 0 0 9 】

【化 3】



構造式 (1)

【0 0 1 0】

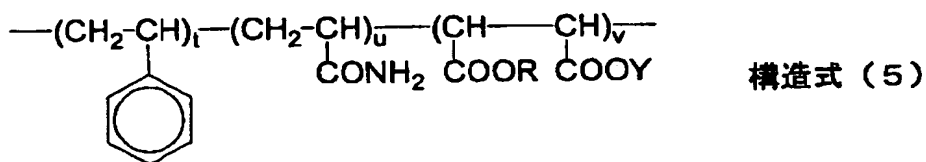
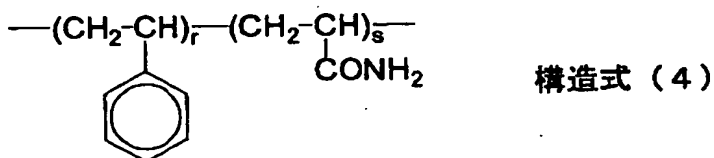
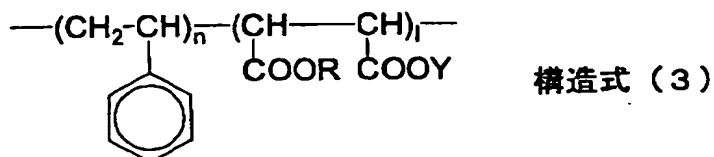
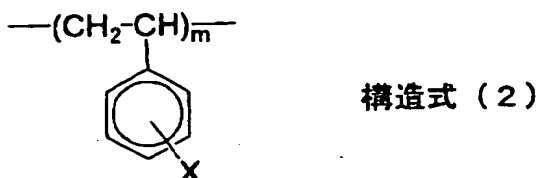
構造式 (1) 中、 $\text{X}$ は $\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{A}$ 、 $-\text{COOA}$   $\text{A}$ は $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{NH}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NH}$ である。

< 3 > 前記水溶性高分子が、下記の構造式 (2) ~ (5) の少なくともいずれかの高分子化合物であることを特徴とする前記< 2 >に記載の感熱記録材料である。

【0 0 1 1】



【化 4】



【 0 0 1 2 】

構造式 (2) ~ (5) 中、X は  $-\text{SO}_3\text{A}$ 、 $-\text{COOA}$  A は Na、K、 $\text{NH}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH}$ 、m は 10 以上の整数、n は 0.1 ~ 0.9、l は 0.9 ~ 0.1 で  $n + l = 1.0$ 、r は 0.1 ~ 0.9、s は 0.9 ~ 0.1 で  $r + s = 1.0$ 、t は 0.1 ~ 0.9、u は 0.1 ~ 0.9、v は 0.1 ~ 0.9 で  $t + u + v = 1.0$ 、R は炭素数 2 以上のアルキル基、Y は Na、K、 $\text{NH}_4$ 、 $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$  である。

< 4 > 前記水溶性高分子が、保護層の全乾燥塗布量の 1 ~ 10 重量%であることを特徴とする前記 < 2 > 又は前記 < 3 > に記載の感熱記録材料である。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の感熱記録材料について詳細に説明する。

本発明の感熱記録材料は、支持体上に、感熱記録層及び保護層をこの順に有し、更に必要に応じて、その他の層を有してなる。

【 0 0 1 4 】

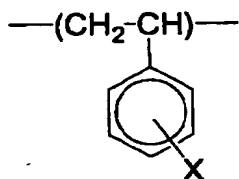
〔保護層〕

前記保護層は、前記感熱記録層上に、又は、前記その他の層として中間層を前記感熱記録層上に設ける場合には、前記中間層上に形成される。

前記保護層は、保護層用塗布液を塗布してなり、該保護層用塗布液は、少なくとも分子内に構造式（１）で表される構造単位を有する水溶性高分子を含有し、必要に応じてその他の成分を含有してなる。

【 0 0 1 5 】

〔化 5〕



構造式（１）

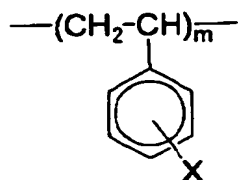
【 0 0 1 6 】

構造式（１）中、XはH、 $\text{---SO}_3\text{A}$ 、 $\text{---COOA}$  AはNa、K、 $\text{NH}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})\text{NH}$ である。

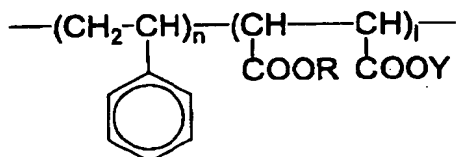
この水溶性高分子としては、下記の構造式（２）～（５）で表される高分子化合物が挙げられる。

【 0 0 1 7 】

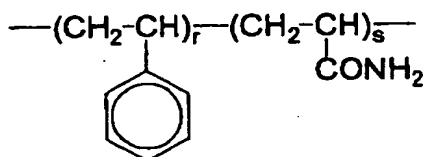
【化 6】



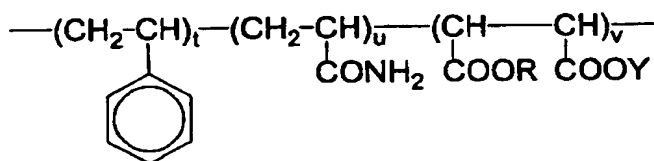
構造式 (2)



構造式 (3)



構造式 (4)



構造式 (5)

【0018】

構造式 (2) ~ (5) 中、X は  $-\text{SO}_3\text{A}$ 、 $-\text{COOA}$  A は Na、K、 $\text{NH}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3\text{NH}$ 、m は 10 以上の整数、n は 0.1 ~ 0.9、l は 0.9 ~ 0.1 で  $n + l = 1.0$ 、r は 0.1 ~ 0.9、s は 0.9 ~ 0.1 で  $r + s = 1.0$ 、t は 0.1 ~ 0.9、u は 0.1 ~ 0.9、v は 0.1 ~ 0.9 で  $t + u + v = 1.0$ 、R は炭素数 2 以上のアルキル基、Y は Na、K、 $\text{NH}_4$ 、 $\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_3$  である。

【0019】

構造式 (2) ~ (5) で表される高分子化合物の好ましい具体例としては、例えば、スチレンスルホン酸塩、スチレンマレイン共重合体又はその塩、スチレンアクリルアミド共重合体、スチレンマレイン酸アクリルアミド共重合体又はその塩等が挙げられる。これらの高分子化合物は水系塗布を行なう場合、5% 以上

、好ましくは 1 5 % 以上の水溶性を有することが好ましい。

【 0 0 2 0 】

スチレンマレイン共重合体、スチレンアクリルアミド共重合体、スチレンマレイン酸アクリルアミド共重合体の場合、スチレン構造の含有率が 1 0 ~ 9 0 モノモル % であることが好ましい。スチレン構造の含有率が ~ 9 0 モノモル % の範囲にあると、摩擦係数のエネルギー依存性が小さくなり、かつ高分子化合物の水溶性を保持でき、水系塗布に好ましい。スチレンスルホン酸塩の場合 平均分子量が 2 0 0 0 以上が好ましく、より好ましくは 5 0 0 0 以上である。 平均分子量が 5 0 0 0 以下の場合、ヘッドに汚れが付着しにくく、画像障害が生じない。

【 0 0 2 1 】

塩を形成するカチオン種としては、アルカリ金属、アンモニウム、トリエタノールアミン等が挙げられるが、特にアンモニウム塩とトリエタノールアミン塩がサーマルヘッドの化学腐食を防止できる点で好ましい。

【 0 0 2 2 】

構造式 ( 1 ) で挙げられる水溶性高分子は保護層の全乾燥塗布量に占める割合は、 1 ~ 1 0 重量 % が好ましく、より好ましくは 2 ~ 8 重量 % であり、この範囲内であると、濃度ムラの発生が抑制でき、塗液の安定向上する。

【 0 0 2 3 】

本発明の感熱記録材料の保護層には、既知の滑剤 ( パラフィンワックス、高級脂肪酸、高級脂肪酸塩、高級脂肪酸アミド、シリコン化合物、含フッ素化合物等 ) を併用してもよい。

【 0 0 2 4 】

本発明の感熱記録材料の保護層には、構造式 ( 1 ) で表される水溶性高分子以外に顔料が含まれていてもよい。顔料は、通常、サーマルヘッドによる記録を好適なものとする、即ち、ステイキングや異音等の発生を抑える目的で用いられるが、有機及び／又は無機の顔料が用いられることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

前記保護層に用いることのできる顔料としては、その平均粒径、詳しくは、レ

レーザー回折法で測定した50%体積平均粒径（レーザー回折粒度分布測定装置LA700（（株）堀場製作所製）により測定した、顔料中の50%体積に相当する顔料粒子の平均粒径。以下、単に、「平均粒径」ということがある。）が、0.10～5.00 $\mu\text{m}$ であることが好ましく、特に、サーマルヘッドにより記録する際のヘッドと感熱記録材料との間におけるスティッキングや異音等の発生を防止する観点から、上記50%体積平均粒径が0.20～0.50 $\mu\text{m}$ の範囲にあることがより好ましい。

この50%体積平均粒径が0.10～5.00 $\mu\text{m}$ の範囲にあると、サーマルヘッドに対する摩耗の低減効果が大きく、サーマルヘッドと保護層中のバインダーとの間の溶着を防止する効果が大きく、その結果、印画時にサーマルヘッドと感熱記録材料の保護層とが接着する、いわゆるスティッキングを効果的に防止することができる。

#### 【0026】

前記保護層中に含有される顔料としては、特に限定されるものではなく、公知の有機、無機の顔料を挙げることができるが、特に、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカ、酸化亜鉛等の無機顔料、尿素ホルマリン樹脂、エポキシ樹脂等の有機顔料が好ましい。中でも、カオリン、水酸化アルミニウム、非晶質シリカがより好ましい。これらの顔料は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

また、これらの中でも、高級脂肪酸、高級脂肪酸の金属塩、及び高級アルコールからなる群より選択される少なくとも一種により表面被覆されていてもよい。

前記高級脂肪酸としては、ステアリン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸等が挙げられる。

#### 【0027】

これらの顔料は、例えば、ヘキサメタリン酸ソーダ、部分ケン化又は完全ケン化変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体、各種界面活性剤等の分散助剤、好ましくは、部分ケン化又は完全ケン化変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸共重合体アンモニウム塩の共存下で、ディゾルバー、サンドミル、ボールミル等の既知の分散機で、上述した平均粒径にまで分散して使用されるこ

とが好ましい。即ち、顔料の 5 0 % 体積平均粒径が 0. 1 0 ~ 5. 0 0  $\mu$  m の範囲の粒径になるまで分散してから使用されることが好ましい。

【 0 0 2 8 】

(バインダー)

前記保護層には透明性を良好なものとする観点から、前記バインダーとして、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、シリカ変性ポリビニルアルコール等が好ましい。

【 0 0 2 9 】

(その他の成分)

前記保護層には、公知の硬膜剤等が含有されていてもよい。

また、前記感熱記録層上、又は前記中間層上に均一に保護層を形成させるために、保護層形成用塗布液に界面活性剤を添加することが好ましい。該界面活性剤としては、スルホ琥珀酸系のアルカリ金属塩、フッ素含有界面活性剤等があり、具体的には、ジー ( 2 - エチルヘキシル ) スルホ琥珀酸、ジー ( n - ヘキシル ) スルホ琥珀酸等のナトリウム塩又はアンモニウム塩等が挙げられる。

【 0 0 3 0 】

更に、前記保護層中には感熱記録材料の帯電防止の目的で界面活性剤、金属酸化物微粒子、無機電解質、高分子電解質等を添加してもよい。

【 0 0 3 1 】

前記保護層は、単層構造であってもよいし、2 層以上の積層構造であってもよい。前記保護層の乾燥塗布量は 0. 2 ~ 7 g / m<sup>2</sup> が好ましく、1 ~ 4 g / m<sup>2</sup> がより好ましい。

【 0 0 3 2 】

[ 感熱記録層 ]

前記感熱記録層は、少なくとも発色成分を含有してなり、更に必要に応じて、その他の成分を含有してなる。

【 0 0 3 3 】

(発色成分)

前記感熱記録層は、未処理時には優れた透明性を有し、加熱により呈色する性

質を有するものであれば、いかなる組成のものでも使用することができる。

このような感熱記録層としては、実質的に無色の発色成分 A と、該発色成分 A と反応して発色する実質的に無色の発色成分 B とを含有する、いわゆる二成分型感熱記録層が挙げられるが、発色成分 A 又は発色成分 B は、マイクロカプセルに内包されることが好ましい。この二成分型感熱記録層を構成する二成分の組合せとしては、下記 (a) ~ (m) のようなものが挙げられる。

【 0 0 3 4 】

- (a) 電子供与性染料前駆体と、電子受容性化合物との組合せ。
- (b) 光分解性ジアゾ化合物と、カプラーとの組合せ。
- (c) ベヘン酸銀、ステアリン酸銀等の有機金属塩と、プロトカテキン酸、スピロインダン、ハイドロキノン等の還元剤との組合せ。
- (d) ステアリン酸第二鉄、ミリスチン酸第二鉄等の長鎖脂肪酸塩と、没食子酸、サリチル酸アンモニウム等のフェノール類との組合せ。
- (e) 酢酸、ステアリン酸、パルミチン酸等のニッケル、コバルト、鉛、銅、鉄、水銀、銀等との塩等の有機酸重金属塩と、硫化カルシウム、硫化ストロンチウム、硫化カリウム等のアルカリ土類金属硫化物との組合せ、又は、前記有機酸重金属塩と、s-ジフェニルカルバジド、ジフェニルカルバゾン等の有機キレート剤との組合せ。
- (f) 硫化銀、硫化鉛、硫化水銀、硫化ナトリウム等の(重)金属硫酸塩と、N-ア-テトラチオネート、チオ硫酸ソーダ、チオ尿素等の硫黄化合物との組合せ。
- (g) ステアリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、3,4-ジヒドロキシテトラフェニルメタン等の芳香族ポリヒドロキシ化合物との組合せ。
- (h) シュウ酸銀、シュウ酸水銀等の有機貴金属塩と、ポリヒドロキシアルコール、グリセリン、グリコール等の有機ポリヒドロキシ化合物との組合せ。
- (i) ペラルゴン酸第二鉄、ラウリン酸第二鉄等の脂肪酸第二鉄塩と、チオセシルカルバミドやイソチオセシルカルバミド誘導体との組合せ。
- (j) カブロン酸鉛、ペラルゴン酸鉛、ベヘン酸鉛等の有機酸鉛塩と、エチレンチオ尿素、N-ドデシルチオ尿素等のチオ尿素誘導体との組合せ。
- (k) ステアリン酸第二鉄、ステアリン酸銅等の高級脂肪酸重金属塩と、ジアル

キルジチオカルバミン酸亜鉛との組合せ。

(1) レゾルシンとニトロソ化合物との組合せのようなオキサジン染料を形成する物。

(m) ホルマザン化合物と還元剤及び／又は金属塩との組合せ。

【 0 0 3 5 】

これらの中でも、本発明の感熱記録材料においては、(a) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、(b) 光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せ、又は(c) 有機金属塩と還元剤との組合せを用いることが好ましく、特に上記(a)又は(b)の組合せであることがより好ましい。

【 0 0 3 6 】

また、本発明の感熱記録材料は、 $(\text{拡散透過率} / \text{全光透過率}) \times 100 (\%)$  から算出されるヘイズ値を下げるように感熱記録層を構成することにより、透明性に優れた画像を得ることができる。このヘイズ値は材料の透明性を表す指数で、一般には、ヘイズメーターを使用して全光透過量、拡散透過光量、平行透過光量から算出される。

本発明において、上記ヘイズ値を下げる方法としては、例えば、感熱記録層に含まれる前記発色成分A、Bの両成分の50%体積平均粒径を $1.0 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $0.6 \mu\text{m}$ 以下とし、かつバインダーを感熱記録層の全固形分の30～60重量%の範囲で含有させる方法、前記発色成分A、Bのいずれか一方をマイクロカプセル化し、他方を塗布乾燥後に実質的に連続層を構成するような、例えば、乳化物のようなものとして使用する方法等が挙げられる。

また、感熱記録層に使用する成分の屈折率をなるべく一定の値に近づける方法も有効である。

【 0 0 3 7 】

次に、前記感熱記録層に好ましく使用される、前記組成の組合せ(a、b、c)について、以下に詳細に説明する。

まず、(a) 電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せについて説明する。

本発明において好ましく使用される電子供与性染料前駆体は、実質的に無色の



ものであれば特に限定されるものではないが、エレクトロンを供与して、或いは、酸等のプロトンを受容して発色する性質を有するものであり、特に、ラクトン、ラクタム、サルトン、スピロピラン、エステル、アミド等の部分骨格を有しており、電子受容性化合物と接触した場合に、これらの部分骨格が開環若しくは開裂する無色の化合物であることが好ましい。

【0038】

前記電子供与性染料前駆体としては、例えば、トリフェニルメタンフタリド系化合物、フルオラン系化合物、フェノチアジン系化合物、インドリルフタリド系化合物、ロイコオーラミン系化合物、ローダミンラクタム系化合物、トリフェニルメタン系化合物、トリアゼン系化合物、スピロピラン系化合物、フルオレン系化合物、ピリジン系化合物、ピラジン系化合物等が挙げられる。

【0039】

前記フタリド類の具体例としては、米国再発行特許明細書第23, 024号、米国特許明細書第3, 491, 111号、同第3, 491, 112号、同第3, 491, 116号、同第3, 509, 174号等に記載された化合物が挙げられる。

前記フルオラン類の具体例としては、米国特許明細書第3, 624, 107号、同第3, 627, 787号、同第3, 641, 011号、同第3, 462, 828号、同第3, 681, 390号、同第3, 920, 510号、同第3, 959, 571号等に記載された化合物が挙げられる。

前記スピロピラン類の具体例としては、米国特許明細書第3, 971, 808号等に記載された化合物が挙げられる。

前記ピリジン系及びピラジン系化合物類としては、米国特許明細書第3, 775, 424号、同第3, 853, 869号、同第4, 246, 318号等に記載された化合物が挙げられる。

前記フルオレン系化合物の具体例としては、特願昭61-240989号公報等に記載された化合物が挙げられる。

これらの中でも、特に、黒発色の2-アリールアミノ-3-[H、ハロゲン、アルキル又はアルコキシ-6-置換アミノフルオラン]が好ましく挙げられる。

## 【0040】

具体的には、例えば、2-アニリノ-3-メチル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-シクロヘキシル-N-メチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-メチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-ジオクチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-ドデシルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メトキシ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-ジブチルアミノフルオラン、2-p-クロロアニリノ-3-エチル-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-o-クロロアニリノ-6-p-ブチルアニリノフルオラン、2-アニリノ-3-ペンタデシル-6-ジエチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-エチル-6-ジブチルアミノフルオラン、2-o-トリイジノ-3-メチル-6-ジイソプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-イソブチル-N-エチルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-クロロ-6-N-エチル-N-イソアミルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-メチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-エトキシプロピルアミノフルオラン、2-アニリノ-3-メチル-6-N-エチル-N-γ-プロポキシプロピルアミノフルオラン等が挙げられる。

## 【0041】

前記電子供与性染料前駆体と作用する電子受容性化合物としては、フェノール化合物、有機酸若しくはその金属塩、オキシ安息香酸エステル等の酸性物質が挙げられ、例えば、特開昭61-291183号公報等に記載されている化合物が挙げられる。

具体的には、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン(一般名:ビスフェノールA)、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジクロロフェニル)プロパン、1

、1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ブタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)オクタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-メチル-ペンタン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)-2-エチル-ヘキサン、1, 1-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)ドデカン、1, 4-ビス(p-ヒドロキシフェニル)クミルベンゼン、1, 3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)クミルベンゼン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)スルフォン、ビス(p-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエステル等のビスフェノール類；

## 【0042】

3, 5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸、3, 5-ジ-ターシャリーブチルサリチル酸、3- $\alpha$ - $\alpha$ -ジメチルベンジルサリチル酸、4-( $\beta$ -p-メトキシフェノキシエトキシ)サリチル酸等のサリチル酸誘導体；

## 【0043】

又は、その多価金属塩(特に、亜鉛、アルミニウムが好ましい)；p-ヒドロキシ安息香酸ベンジルエステル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシルエステル、 $\beta$ -レゾルシン酸-(2-フェノキシエチル)エステル等のオキシ安息香酸エステル類；p-フェニルフェノール、3, 5-ジフェニルフェノール、クミルフェノール、4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルフォン、4-ヒドロキシ-4'-フェノキシジフェニルスルフォン等のフェノール類が挙げられる。

中でも、良好な発色特性を得る観点からビスフェノール類が特に好ましい。

また、上記の電子受容性化合物は、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

## 【0044】

次に、(b)光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せについて説明する。

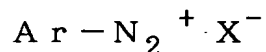
前記光分解性ジアゾ化合物とは、後述するカップリング成分であるカプラーとカップリング反応して所望の色相に発色するものであり、反応前に特定波長域の光を受けると分解し、もはやカップリング成分が存在しても発色能力を持たなくなる光分解性のジアゾ化合物である。

この発色系における色相は、ジアゾ化合物とカプラーとが反応して生成するジアゾ色素により決定される。従って、ジアゾ化合物、或いは、カプラーの化学構造を変えることにより、容易に発色色相を変えることができ、その組み合わせ次第で、任意の発色色相を得ることができる。

#### 【 0 0 4 5 】

本発明において好ましく使用される光分解性ジアゾ化合物としては、芳香族系ジアゾ化合物が挙げられ、具体的には、芳香族ジアゾニウム塩、ジアソスルフォネート化合物、ジアゾアミノ化合物等が挙げられる。

前記芳香族ジアゾニウム塩としては、以下の一般式で表される化合物が挙げられるが、これに限定されるものではない。また、前記芳香族ジアゾニウム塩は、光定着性に優れ、定着後の着色ステインの発生の少なく、発色部の安定なものが好ましく用いられる。



上記式中、Arは置換基を有する、或いは無置換の芳香族炭化水素環基を表し、 $\text{N}_2^+$ はジアゾニウム基を、 $\text{X}^-$ は酸アニオンを表す。

#### 【 0 0 4 6 】

前記ジアソスルフォネート化合物としては、近年多数のものが知られており、各々のジアゾニウム塩を亜硫酸塩で処理することにより得られ、本発明の感熱記録材料に好適に用いることができる。

#### 【 0 0 4 7 】

前記ジアゾアミノ化合物としては、ジアゾ基を、ジシアンジアミド、サルコシン、メチルタウリン、N-エチルアントラニックアシッド-5-スルフォニックアシッド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、グアニジン等でカップリングさせることにより得ることができ、本発明の感熱記録材料に好適に用いることができる。

これらのジアゾ化合物の詳細については、例えば、特開平 2 - 1 3 6 2 8 6 号公報等に詳細に記載されている。

【 0 0 4 8 】

一方、上述のジアゾ化合物とカップリング反応するカプラーとしては、例えば、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリドの他、レゾルシンをはじめ、特開昭 6 2 - 1 4 6 6 7 8 号公報等に記載されているものが挙げられる。

【 0 0 4 9 】

前記感熱記録層において、ジアゾ化合物とカプラーとの組合せによるものを用いる場合、これらのカップリング反応は塩基性雰囲気下で行うことによりその反応をより促進させることができる観点から、増感剤として、塩基性物質を添加してもよい。

前記塩基性物質としては、水不溶性又は難溶性の塩基性物質や加熱によりアルカリを発生する物質が挙げられ、例えば、無機又は有機アンモニウム塩、有機アミン、アミド、尿素やチオ尿素又はそれらの誘導体、チアゾール類、ピロール類、ピリミジン類、ピペラジン類、グアニジン類、インドール類、イミダゾール類、イミダゾリン類、トリアゾール類、モルフォリン類、ピペリジン類、アミジン類、フォリムアジン類又はピリジン類等の含窒素化合物が挙げられる。

これらの具体例としては、例えば、特開昭 6 1 - 2 9 1 1 8 3 号公報等に記載されたものが挙げられる。

【 0 0 5 0 】

次に、(c) 有機金属塩と還元剤との組合せについて説明する。

前記有機金属塩としては、具体的には、ラウリン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ステアリン酸銀、アラキン酸銀又はベヘン酸銀等の長鎖脂肪族カルボン酸の銀塩；ベンゾトリアゾール銀塩、ベンズイミダゾール銀塩、カルバゾール銀塩又はフタラジノン銀塩等のイミノ基を有する有機化合物の銀塩；s-アルキルチオグリコレート等の硫黄含有化合物の銀塩；安息香酸銀、フタル酸銀等の芳香族カルボン酸の銀塩；エタンスルホン酸銀等のスルホン酸の銀塩；o-トルエンスルフィン酸銀等のスルフィン酸の銀塩；フェニルリン酸銀等のリン酸の銀塩；バルビツール酸銀、サッカリン酸銀、サリチルアストキシムの銀塩又はこれ

らの任意の混合物が挙げられる。

これらの内、長鎖脂肪族カルボン酸銀塩が好ましく、中でもベヘン酸銀がより好ましい。また、ベヘン酸をベヘン酸銀と共に使用してもよい。

#### 【0051】

前記還元剤としては、特開昭53-1020号公報第227頁左下欄第14行目～第229頁右上欄第11行目の記載に基づいて適宜使用することができる。中でも、モノ、ビス、トリス又はテトラキスフェノール類、モノ又はビスナフトール類、ジ又はポリヒドロキシナフタレン類、ジ又はポリヒドロキシベンゼン類、ヒドロキシモノエーテル類、アスコルビン酸類、3-ピラゾリドン類、ピラゾリン類、ピラズロン類、還元性糖類、フェニレンジアミン類、ヒドロキシルアミン類、レダクトン類、ヒドロオキサミン酸類、ヒドラジド類、アミドオキシム類、N-ヒドロキシ尿素類等を使用することが好ましい。

上記のうち、ポリフェノール類、スルホンアミドフェノール類又はナフトール類等の芳香族有機還元剤が特に好ましい。

#### 【0052】

感熱記録材料の十分な透明性を確保するためには、前記感熱記録層に（a）電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物との組合せ、又は（b）光分解性ジアゾ化合物とカプラーとの組合せを用いることが好ましい。また、本発明では、前記発色成分Aと発色成分Bのいずれか一方を、マイクロカプセル化して使用することが好ましく、前記電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物をマイクロカプセル化して使用することがより好ましい。

#### 【0053】

（マイクロカプセル）

以下に、マイクロカプセルの製造方法について詳述する。

マイクロカプセルの製造には、界面重合法、内部重合法、外部重合法等があり、いずれの方法も採用することができる。

上記の通り、本発明の感熱記録材料は、電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物をマイクロカプセル化することが好ましく、特に、カプセルの芯となる電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を疎水性の有機溶媒に溶

解又は分散させ調製した油相を、水溶性高分子を溶解した水相中に混合し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散した後、加温することによりその油滴界面で高分子形成反応を起こし、高分子物質のマイクロカプセル壁を形成させる界面重合法を採用することが好ましい。

## 【 0 0 5 4 】

前記高分子物質を形成するリアクタントは、油滴内部及び／又は油滴外部に添加される。前記高分子物質の具体例としては、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、尿素－ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレンメタクリレート共重合体、スチレン－アクリレート共重合体等が挙げられる。これらの中でも、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネートが好ましく、ポリウレタン、ポリウレアが特に好ましい。

## 【 0 0 5 5 】

例えば、ポリウレアをカプセル壁材として用いる場合には、ジイソシアナート、トリイソシアナート、テトライソシアナート、ポリイソシアナートプレポリマー等のポリイソシアナートと、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のポリアミン、2以上のアミノ基を有するプレポリマー、ピペラジン若しくはその誘導体又はポリオール等と、を上記水相中で界面重合法によって反応させることにより容易にマイクロカプセル壁を形成させることができる。

## 【 0 0 5 6 】

また、例えば、ポリウレアとポリアミドからなる複合壁若しくはポリウレタンとポリアミドからなる複合壁は、例えば、ポリイソシアナート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質（例えば、酸クロライド若しくはポリアミン、ポリオール）を水溶性高分子水溶液（水相）又はカプセル化すべき油性媒体（油相）中に混合し、これらを乳化分散した後、加温することにより調製することができる。このポリウレアとポリアミドからなる複合壁の製造方法の詳細については、特開昭58-66948号公報に記載されている。

## 【 0 0 5 7 】

前記ポリイソシアナート化合物としては、3官能以上のイソシアナート基を有

する化合物が好ましいが、2官能のイソシアナート化合物を併用してもよい。

具体的には、キシレンジイソシアナート及びその水添物、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート及びその水添物、イソホロンジイソシアナート等のジイソシアナートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体（ビュレットあるいはイソシアヌレート）の他、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシレンジイソシアナート等の2官能イソシアナートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパン等のポリオールとキシレンジイソシアナート等の2官能イソシアナートとのアダクト体にポリエチレンオキシド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアナートのホルマリン縮合物等が挙げられる。

特開昭62-212190号公報、特開平4-26189号公報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号公報等に記載の化合物が好ましい。

#### 【0058】

前記ポリイソシアナートは、マイクロカプセルの平均粒径が0.3～12 $\mu$ mで、カプセル壁の厚みが0.01～0.3 $\mu$ mとなるように添加されることが好ましい。分散粒子径は0.2～10 $\mu$ m程度が一般的である。

#### 【0059】

ポリイソシアナートと反応してマイクロカプセル壁の構成成分の一つとして水相中及び／又は油相中に添加するポリオール又は／及びポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミン等が挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。上記反応において、反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。

ポリイソシアナート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい（岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社（1987））。

#### 【0060】



また、前記マイクロカプセル壁には、必要に応じて金属含有染料、ニグロシン等の荷電調節剤、或いは、その他任意の添加物質を加えることができる。これらの添加剤は壁形成時又は任意の時点でカプセルの壁に含有させることができる。また、必要に応じてカプセル壁表面の帯電性を調節するために、ビニルモノマー等のモノマーをグラフト重合させてもよい。

## 【0061】

更に、マイクロカプセル壁をより低温な状況下でも物質透過性に優れ、発色性に富む壁質とするため、壁材として用いるポリマーに適合した可塑剤を用いることが好ましい。該可塑剤は、その融点が50℃以上のものが好ましく、更に該融点が120℃以下のものがより好ましい。このうち、常温下で固体状のものを好適に選択して用いることができる。

例えば、壁材がポリウレア、ポリウレタンからなる場合、ヒドロキシ化合物、カルバミン酸エステル化合物、芳香族アルコキシ化合物、有機スルホンアミド化合物、脂肪族アミド化合物、アリアルアミド化合物等が好適に用いられる。

## 【0062】

前記の油相の調製に際し、電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成するときに用いられる疎水性有機溶媒としては、沸点100～300℃の有機溶媒が好ましい。

具体的には、エステル類の他、ジメチルナフタレン、ジエチルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ジメチルビフェニル、ジイソプロピルビフェニル、ジイソブチルビフェニル、1-メチル-1-ジメチルフェニル-2-フェニルメタン、1-エチル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、1-プロピル-1-ジメチルフェニル-1-フェニルメタン、トリアリルメタン（例えば、トリトルイルメタン、トルイルジフェニルメタン）、ターフェニル化合物（例えば、ターフェニル）、アルキル化合物、アルキル化ジフェニルエーテル（例えば、プロピルジフェニルエーテル）、水添ターフェニル（例えば、ヘキサヒドロターフェニル）、ジフェニルエーテル等が挙げられる。これらの中でも、エステル類を使用することが乳化分散物の乳化安定性の観点から特に好ましい。

## 【0063】

前記エステル類としては、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、リン酸ブチル、リン酸オクチル、リン酸クレジルフェニル等のリン酸エステル類；フタル酸ジブチル、フタル酸-2-エチルヘキシル、フタル酸エチル、フタル酸オクチル、フタル酸ブチルベンジル等のフタル酸エステル；テトラヒドロフタル酸ジオクチル；安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソペンチル、安息香酸ベンジル等の安息香酸エステル；アビエチン酸エチル、アビエチン酸ベンジル等のアビエチン酸エステル；アジピン酸ジオクチル；コハク酸イソデシル；アゼライン酸ジオクチル；シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジペンチル等のシュウ酸エステル；マロン酸ジエチル；マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸エステル；クエン酸トリブチル；ソルビン酸メチル、ソルビン酸エチル、ソルビン酸ブチル等のソルビン酸エステル；セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジオクチル等のセバシン酸エステル；ギ酸モノエステル及びジエステル、酪酸モノエステル及びジエステル、ラウリン酸モノエステル及びジエステル、パルミチン酸モノエステル及びジエステル、ステアリン酸モノエステル及びジエステル、オレイン酸モノエステル及びジエステル等のエチレングリコールエステル類；トリアセチン；炭酸ジエチル；炭酸ジフェニル；炭酸エチレン；炭酸プロピレン；ハウ酸トリブチル、ハウ酸トリペンチル等のハウ酸エステル等が挙げられる。

## 【 0 0 6 4 】

これらの中でも、特にリン酸トリクレジルを単独又は混合して用いた場合、乳化物の安定性が最も良好となり好ましい。上記のオイル同士又は他のオイルとの併用による使用も可能である。

## 【 0 0 6 5 】

カプセル化しようとする電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物の前記疎水性有機溶媒に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。このような低沸点溶媒としては、例えば、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、メチレンクロライド等が好ましく挙げられる。

## 【 0 0 6 6 】

前記電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を感熱記録材料の感熱記録層に用いる場合、該電子供与性染料前駆体の含有量は、 $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $1.0 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。

また、光分解性ジアゾ化合物の含有量は、 $0.02 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$  が好ましく、発色濃度の点から  $0.10 \sim 4.0 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。

## 【 0 0 6 7 】

前記電子供与性染料前駆体の含有量が  $0.1 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$  の範囲にあると、十分な発色濃度が得られ、また、両者の含有量が  $5.0 \text{ g/m}^2$  以内であると、十分な発色濃度が保持され、かつ、感熱記録層の透明性を保持することができる。

## 【 0 0 6 8 】

一方、用いる水相には保護コロイドとして水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、前記水溶性高分子は、分散を均一に、かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで、更に均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。前記界面活性剤としては、周知の乳化用界面活性剤を使用することができる。界面活性剤の添加量は、油相の重量に対して  $0.1 \sim 5\%$  が好ましく、 $0.5 \sim 2\%$  がより好ましい。

## 【 0 0 6 9 】

水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、前記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものを好適に選択して使用することができる。

好ましい界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）等が挙げられる。

## 【 0 0 7 0 】

乳化は、上記成分を含有した油相と保護コロイド及び界面活性剤を含有する水

相とを、高速攪拌、超音波分散等の通常の微粒子乳化に用いられる手段、例えば、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等、公知の乳化装置を用いて容易に行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために、乳化物を 30～70℃に加温することが好ましい。また、反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、十分な攪拌を行うことが好ましい。

## 【 0 0 7 1 】

また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加してもよい。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その発生の終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のマイクロカプセルを得ることができる。

## 【 0 0 7 2 】

## (乳化分散物)

電子供与性染料前駆体、又は光分解性ジアゾ化合物を芯物質としてカプセル化した場合には、用いる電子受容性化合物、又はカプラーは、例えば、水溶性高分子及び有機塩基、その他の発色助剤等と共に、サンドミル等の手段により固体分散して用いることもできるが、予め水に難溶性又は不溶性の高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることがより好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。

更に、カプラー、有機塩基は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点有機溶剤に溶解し、乳化分散することもできる。好ましい乳化分散粒子径は 1  $\mu$ m 以下である。

## 【 0 0 7 3 】

この場合に使用される高沸点有機溶剤は、例えば、特開平 2 - 1 4 1 2 7 9 号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。

中でもエステル類を使用することが、乳化分散液の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、又は他

のオイルとの併用も可能である。

#### 【0074】

上記の保護コロイドとして含有される水溶性高分子としては、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができ、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールまたはその変成物、ポリアクリル酸アミドまたはその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウム等が挙げられる。

これらの中でも、ポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体が特に好ましい。

#### 【0075】

また、油相の水相に対する混合比（油相重量／水相重量）は、0.02～0.6が好ましく、0.1～0.4がより好ましい。該混合比が0.02～0.6の範囲内であると、適度の粘度に保持でき、製造適性に優れ、塗布液安定性に優れる。

#### 【0076】

本発明の感熱記録材料において電子受容性化合物を用いる場合、該電子受容性化合物は、前記電子供与性染料前駆体1重量部に対して、0.5～30重量部が好ましく、1.0～10重量部がより好ましい。

また、本発明の感熱記録材料においてカプラーを用いる場合、該カプラーは、前記ジアゾ化合物1重量部に対して、0.1～30重量部が好ましい。

#### 【0077】

##### （感熱記録層用塗布液）

感熱記録層用塗布液は、例えば、上記のように調製したマイクロカプセル液と乳化分散物とを混合することにより、調製することができる。ここで、前記マイ

クロカプセル液の調製の際に保護コロイドとして用いた水溶性高分子、並びに前記乳化分散物の調製の際に保護コロイドとして用いた水溶性高分子は、前記感熱記録層におけるバインダーとして機能する。また、これら保護コロイドとは別にバインダーを添加、混合して、感熱記録層用塗布液を調製してもよい。

前記添加されるバインダーとしては、水溶性のものが一般的であり、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、エピクロルヒドリン変性ポリアミド、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド、メチロール変性ポリアクリルアミド、デンプン誘導体、カゼイン、ゼラチン等が挙げられる。

また、これらのバインダーに耐水性を付与する目的で耐水化剤を加えたり、疎水性ポリマーのエマルジョン、具体的には、スチレンーブタジエンゴムラテックス、アクリル樹脂エマルジョン等を添加することもできる。

#### 【 0 0 7 8 】

前記感熱記録層用塗布液を支持体上に塗布する際、水系又は有機溶剤系の塗布液に用いる公知の塗布手段が用いられるが、この場合、感熱記録層用塗布液を安全かつ均一に塗布するとともに、塗膜の強度を保持するため、本発明の感熱記録材料においては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、澱粉類、ゼラチン、ポリビニルアルコール、カルボキシ変性ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、ポリスチレン又はその共重合体、ポリエステル又はその共重合体、ポリエチレン又はその共重合体、エポキシ樹脂、アクリレート系樹脂又はその共重合体、メタアクリレート系樹脂又はその共重合体、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール樹脂等を使用することができる。

#### 【 0 0 7 9 】

(その他の成分)

以下に、感熱記録層に用いることのできるその他の成分について述べる。

前記その他の成分としては、特に限定はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、公知の熱可融性物質、紫外線吸収剤、酸化防止剤等が挙げられる。

## 【0080】

前記熱可融性物質は、熱応答性の向上を図る目的で感熱記録層に含有させることができる。

前記熱可融性物質としては、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、脂肪族アミド、ウレイド等が挙げられる。

これらの例は、特開昭58-57989号、同58-87094号、同61-58789号、同62-109681号、同62-132674号、同63-151478号、同63-235961号、特開平2-184489号、同2-215585号の各公報等に記載されている。

## 【0081】

前記紫外線吸収剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、サリチル酸系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、オキザリックアシッドアニリド系紫外線吸収剤等が好適に挙げられる。

これらの例は、特開昭47-10537号、同58-111942号、同58-212844号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号の各公報、米国特許2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号の各明細書等に記載されている。

## 【0082】

前記酸化防止剤としては、ヒンダードアミン系酸化防止剤、ヒンダードフェノール系酸化防止剤、アニリン系酸化防止剤、キノリン系酸化防止剤等が好適に挙げられる。これらの例は、特開昭59-155090号、同60-107383号、同60-107384号、同61-137770号、同61-139481号、同61-160287号の各公報等に記載されている。

## 【0083】

前記その他の成分の塗布量としては、 $0.05 \sim 1.0 \text{ g/m}^2$  程度が好ましく、 $0.1 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$  がより好ましい。なお、前記その他の成分は、前記

マイクロカプセル内に添加してもよいし、前記マイクロカプセル外に添加してもよい。

【 0 0 8 4 】

前記感熱記録層は、サーマルヘッドの僅かな熱伝導の差異等から生ずる濃度ムラ等を抑え高画質な画像を得るため、飽和透過濃度 ( $D_{T-max}$ ) を得るのに必要なエネルギー量幅、即ち、ダイナミックレンジが広い感熱記録層であることが好ましい。本発明の感熱記録材料は上記のような感熱記録層を有し、 $90 \sim 150 \text{ mJ/mm}^2$  の範囲の熱エネルギー量で、透過濃度  $D_T 3.0$  を得ることができる特性を有する感熱記録層であることが好ましい。

【 0 0 8 5 】

前記感熱記録層は、塗布、乾燥後の乾燥塗布量が $1 \sim 25 \text{ g/m}^2$ になるように塗布されること、及び該層の厚みが $1 \sim 25 \mu\text{m}$ になるように塗布されることが好ましい。感熱記録層は、2層以上積層して用いることも可能である。この場合、全感熱記録層の塗布、乾燥後の乾燥塗布量が $1 \sim 25 \text{ g/m}^2$ が好ましい。

【 0 0 8 6 】

「支持体」

本発明の感熱記録材料では、透明な感熱記録材料を得るために、透明支持体を用いることが好ましい。透明支持体としては、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム、ポリプロピレンやポリエチレン等のポリオレフィンフィルム等の合成高分子フィルムが挙げられ、これらを単独で、或いは貼り合わせて使用することができる。

上記合成高分子フィルムの厚みは、25～250  $\mu\text{m}$ が好ましく、50～200  $\mu\text{m}$ がより好ましい。

【 0 0 8 7 】

また、上記の合成高分子フィルムは任意の色相に着色されていてもよい。高分子フィルムを着色する方法としては、樹脂フィルムを成形する前に樹脂に染料を混練してフィルムを成形する方法、染料を適当な溶剤に溶かした塗布液を調製し、これを無色透明な樹脂フィルム上に公知の塗布方法、例えば、グラビアコート



法、ローラーコート法、ワイヤーコート法等により塗布する方法等が挙げられる。中でも、青色染料を混練したポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂をフィルムに成形し、これに耐熱処理、延伸処理、帯電防止処理を施したものが好ましい。

## 【0088】

特に、本発明の透明な感熱記録材料をシャーカステン上で支持体側から観察した場合、透明な非画像部分を透過するシャーカステン光により幻惑が生じ見づらい画像になることがある。

これを避けるため、透明支持体としては、JIS-Z8701記載の方法により規定された色度座標上の、A ( $x=0.2805$ ,  $y=0.3005$ )、B ( $x=0.2820$ ,  $y=0.2970$ )、C ( $x=0.2885$ ,  $y=0.3015$ )、D ( $x=0.2870$ ,  $y=0.3040$ ) の4点で形成される四角形の領域内に青く着色された合成高分子フィルムを用いることが特に好ましい。

## 【0089】

## [その他の層]

本発明の感熱記録材料は、前記支持体上に、その他の層として、中間層、下塗り層、紫外線フィルター層、光反射防止層等を設けることができる。

## 【0090】

## (中間層)

前記中間層は、前記感熱記録層上に形成されることが好ましい。

前記中間層は、層の混合防止や画像保存性に対して有害なガス（酸素等）の遮断のために設けられる。使用するバインダーは特に制限はなく、系に応じて、ポリビニルアルコール、ゼラチン、ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体等を用いることができる。また、塗布適性付与のため、種々の界面活性剤を添加してもよい。また、ガスバリアー性をより高めるため、雲母等の無機微粒子を前記バインダーに対して2～20重量%、より好ましくは5～10重量%添加してもよい。

## 【0091】

## (下塗り層)

本発明の感熱記録材料においては、支持体から感熱記録層が剥がれることを防止する目的で、マイクロカプセル等を含有する感熱記録層や光反射防止層等を塗布する前に、支持体上に下塗り層を設けることができる。

前記下塗り層としては、アクリル酸エステル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、SBR、水性ポリエステル等を用いることができ、層の厚みは0.05～0.5  $\mu\text{m}$ が好ましい。

#### 【0092】

前記下塗り層上に感熱記録層を塗布する際、感熱記録層用塗布液に含まれる水分により下塗り層が膨潤して、感熱記録層に記録された画像が悪化することがあるので、下塗り層にはグルタルアルデヒド、2,3-ジヒドロキシー1,4-ジオキサン等のジアルデヒド類及びホウ酸等の硬膜剤を用いて硬膜させることが好ましい。これらの硬膜剤の添加量は、下塗り素材の重量に応じて0.2～3.0重量%の範囲で、所望の硬化度に合わせて適宜、添加することができる。

#### 【0093】

##### (紫外線フィルター層)

前記感熱記録層の塗布面と反対の支持体裏面側に、画像の褪色防止の目的で、紫外線フィルター層を設けてもよい。前記紫外線フィルター層には、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ヒンダードアミン系等の紫外線吸収剤が含有される。

#### 【0094】

##### (光反射防止層)

前記感熱記録層の塗布面と反対の支持体裏面側に、平均粒径が1～20  $\mu\text{m}$ 、好ましくは1～10  $\mu\text{m}$ の微粒子を含有する光反射防止層を設けてもよい。

この光反射防止層の塗設により、入射光角20°で測定した光沢度を50%以下にすることが好ましく、30%以下にすることがより好ましい。

前記光反射防止層に含有される微粒子としては、大麦、小麦、コーン、米、豆類より得られる澱粉等の微粒子の他、セルロースファイバー、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、尿素ホルマリン樹脂、ポリ(メタ)アクリレート樹脂、ポリメチル(メタ)アクリレート樹脂、塩化ビニル又は酢酸ビニル

等の共重合体樹脂、ポリオレフィン等の合成高分子の微粒子、炭酸カルシウム、酸化チタン、カオリン、ス멕タイト粘土、水酸化アルミニウム、シリカ、酸化亜鉛等の無機物の微粒子等が挙げられる。

これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。また、感熱記録材料の透明性を良好なものとする観点から、屈折率が1.45～1.75の微粒子状物質であることが好ましい。

【0095】

本発明の感熱記録材料は、以下に説明する本発明の感熱記録材料の製造方法によって好適に製造することができるが、これに限定されるものではなく、他の製造方法によって製造することもできる。

本発明の感熱記録材料は、保護層中に、特定のアミド化合物を含有するため、スティックや印加時の騒音が発生しにくく、かつ、耐摩耗性に優れた、炭素比率が90%以上の最上層を有するサーマルヘッドに対しても十分なヘッドマッチング性を有するため、特に、医療用記録媒体等の高画質が要求される分野に好適に用いられる。

【0096】

以下、本発明の感熱記録材料の製造方法について説明する。

本発明の感熱記録材料の製造方法は、支持体上に、感熱記録層形成用塗布液を塗布して感熱記録層を形成し、該感熱記録層上に、保護層形成用塗布液を塗布して保護層を形成し、更に必要に応じて、その他の層を形成してなる。

ここで、前記感熱記録層及び保護層を同時に形成してもよく、その場合、前記感熱記録層形成用塗布液と前記保護層形成用塗布液とを前記支持体上に同時に重層塗布することにより、前記感熱記録層及びその上に前記保護層を同時に形成することができる。

【0097】

ここで使用される支持体は、本発明の感熱記録材料に使用される既に説明した支持体を用いることができる。また、前記感熱記録層形成用塗布液としては、前述した前記感熱記録層用塗布液を用いることができ、更に、前記保護層形成用塗布液も、前述した顔料及びバインダーを含有する保護層用塗布液を用いることが

できる。

また、前記その他の層としては、前述した中間層や下塗り層等のその他の層が挙げられる。

本発明の感熱記録材料の製造方法では、支持体上に、下塗り層、感熱記録層、中間層、保護層等を順次形成するために、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、グラビア塗布法、ロールコーティング塗布法、スプレー塗布法、ディップ塗布法、バー塗布法等の公知の塗布方法が用いられる。

本発明の感熱記録材料の製造方法によれば、前述した本発明の感熱記録材料を製造することができる。

【 0 0 9 8 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

【 0 0 9 9 】

(実施例 1)

[保護層用塗布液の調製]

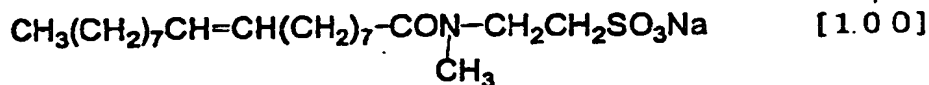
(保護層用顔料分散液の調製)

水 1 1 0 g に、顔料としてステアリン酸処理水酸化アルミニウム（商品名：ハイジライト H 4 2 S，昭和電工（株）製）3 0 g を加え 3 時間攪拌した後、これに分散助剤（商品名：ポイズ 5 3 2 A，花王（株）製）0. 8 g、1 0 重量%ポリビニルアルコール水溶液（商品名：P V A 1 0 5，（株）クラレ製）3 0 g、2 重量%に調整した下記構造式 [ 1 0 0 ] で表される化合物の水溶液 1 0 g を加えサンドミルで分散し、平均粒径 0. 3 0  $\mu$  m の保護層用顔料分散液を得た。

尚、「平均粒径」は、用いる顔料を分散助剤共存下で分散し、その分散直後の顔料分散物に水を加えて 0. 5 重量%に希釈した被検液を、4 0  $^{\circ}$  C の温水中に投入し光透過率が 7 5  $\pm$  1. 0 % になるように調整した後、3 0 秒間超音波処理しレーザー回折粒度分布測定装置（商品名：L A 7 0 0，（株）堀場製作所製）により測定した、全顔料の 5 0 % 体積に相当する顔料粒子の平均粒径を使用し、以下に記載の「平均粒径」は全て同様の方法により測定した平均粒径を表す。

【0100】

【化7.】



【0101】

(保護層用塗布液の調製)

水 65 g に、

8 重量%ポリビニルアルコール水溶液

(商品名: PVA124C, (株)クラレ製) 90 g

20.5 重量%ステアリン酸亜鉛分散物

(商品名: F155, 中京油脂(株)製) 5.5 g

21.5 重量%ステアリン酸アミド化合物

(商品名: G-270, 中京油脂(株)製) 3.8 g

18.0 重量%ステアリン酸

(商品名: セロゾール920, 中京油脂(株)製) 2.8 g

40%ホウ酸水溶液 10 g

前記保護層用顔料分散液(18重量%) 70 g

35 重量%シリコンオイル水分散液

(ポリジメチルシロキサン, 商品名: BY22-840,

東レ・ダウコーニング(株)製, 平均粒径: 0.04 μm,

粘度: 2000 cps) 4.7 g

10 重量%ドデシルベンゼンスルホン酸Na塩水溶液 6.5 g

6 重量%スチレン-マレイン酸共重合体アンモニウム塩

水溶液(商品名: ポリマロン385, スチレン/マレイン酸比=

1/1、マレイン酸のエステル化度50%

荒川化学(株)製) 17.5 g

20%コロイダルシリカ

(商品名: スノーテックス, 日産化学(株)製) 14 g

10%サーフロンS131S（セイケミカル（株）製）	16 g
ブライサーフA217（第一工業製薬（株）製）	1.1 g
2%酢酸	8 g

を混合して保護層用塗布液を得た。

【0102】

〔感熱記録層用塗布液の調製〕

以下のように、マイクロカプセル塗布液、顕色剤乳化分散物の各液を調製した。

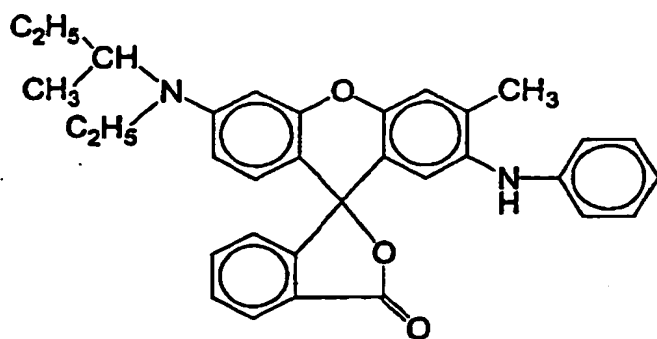
（マイクロカプセル塗布液Aの調製）

発色剤として、

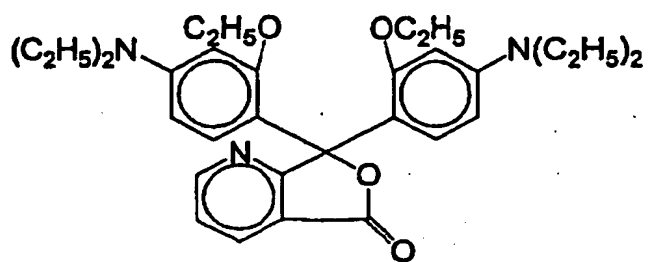
下記構造式〔201〕で表される化合物	11.7 g
下記構造式〔202〕で表される化合物	1.5 g
下記構造式〔203〕で表される化合物	2.2 g
下記構造式〔204〕で表される化合物	5.65 g
下記構造式〔205〕で表される化合物	1.2 g
下記構造式〔206〕で表される化合物	1.1 g
下記構造式〔207〕で表される化合物	0.57 g

【0103】

【化 8】



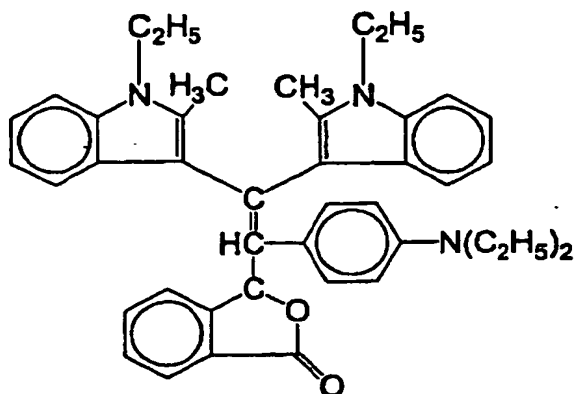
[201]



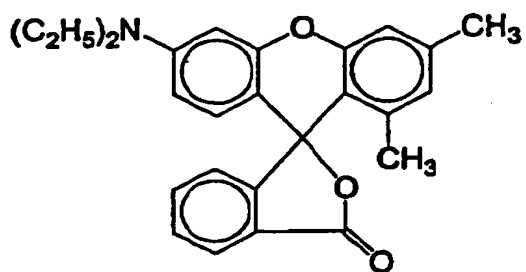
[202]

【0104】

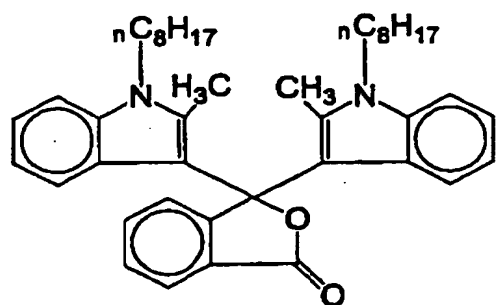
【化 9】



[203]



[204]

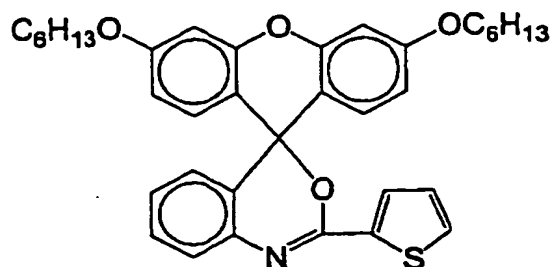


[205]

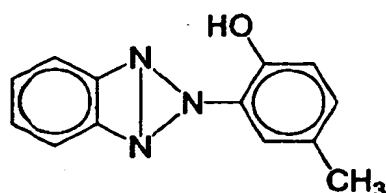
【0105】



【化 1 0】



[206]



[207]

【0106】

を酢酸エチル 24.3 g に添加して 70℃ に加熱、溶解した後、45℃ まで冷却した。これに、カプセル壁材（商品名：タケネート D140N，武田薬品工業（株）製）13.1 g、バーノック D750（大日本インキ工業（株）製）2.3 g を加え、混合した。

【0107】

この溶液を、水 16 g に 8 重量% のポリビニルアルコール水溶液（商品名：PVA217C，（株）クラレ製）48 g を混合した水相中に加えた後、エースホモジナイザー（日本精機（株）製）を用い回転数 15000 rpm で 5 分間乳化を行った。得られた乳化液に、更に水 110 g 及びテトラエチレンペンタミン 1.0 g を添加した後、60℃ で 4 時間カプセル化反応を行い、平均粒径 0.35 μm のマイクロカプセル塗布液を調製した。

【0108】

（マイクロカプセル B の調整）

構造式 [201] で表される化合物

12.2 g

構造式 [202] で表される化合物

1.6 g

構造式〔203〕で表される化合物	2.4 g
構造式〔204〕で表される化合物	3.3 g
構造式〔205〕が表される化合物	1.5 g
構造式〔206〕で表される化合物	0.2 g
構造式〔207〕が表される化合物	0.5 g

を酢酸エチル 21 g に添加し、70℃に加熱、溶解した後、35℃に冷却した。  
これにn-ブタノール 0.5 g、タケネート D127N（武田薬品（株）製） 14.1 g、及びタケネート D110N（武田薬品（株）製） 2.5 g を加え、35℃のまま 40 分間保温した。

## 【0109】

この溶液を水 16.6 g に 8 重量%のポリビニルアルコール（PVA 217C，（株）クラレ製） 48.1 g を混合した水相中に加え、エースホモジナイザー（日本精機（株）製）を用い、15000 rpm で 5 分間乳化を行なった。得られた乳化液に更に水 112 g 及びテトラエチレンペンタミン 0.9 g を添加した後、60℃で 4 時間カプセル化反応を行ない、平均粒径 0.35 μm のマイクロカプセル塗布液 B を調製した。

## 【0110】

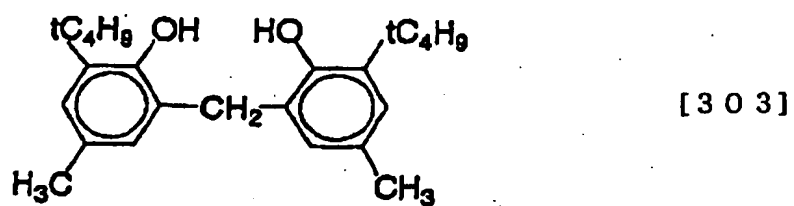
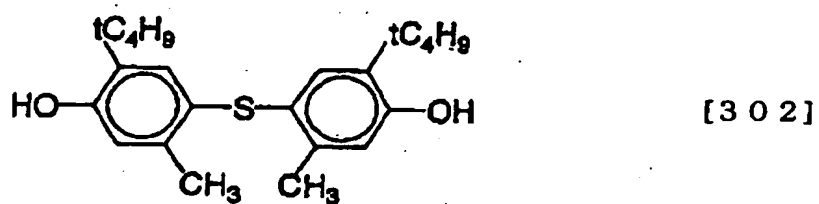
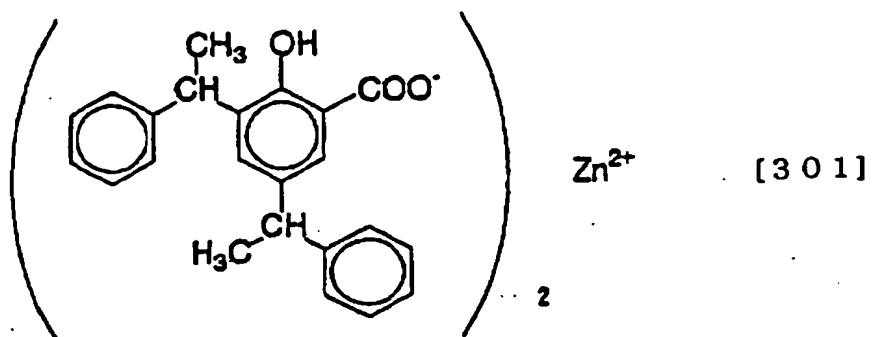
（顕色剤微乳化分散液の調製）

顕色剤として

下記構造式〔301〕で表される化合物	6.7 g
下記構造式〔302〕で表される化合物	8.0 g
下記構造式〔303〕で表される化合物	5.8 g
下記構造式〔304〕で表される化合物	1.5 g
下記構造式〔305〕で表される化合物	2.2 g
下記構造式〔306〕で表される化合物	0.8 g
下記構造式〔307〕で表される化合物	4.3 g

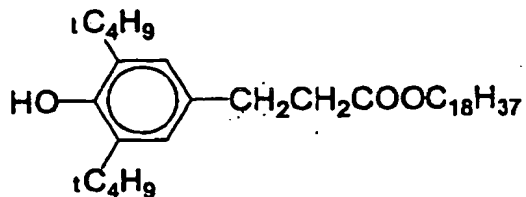
## 【0111】

【化 1 1】

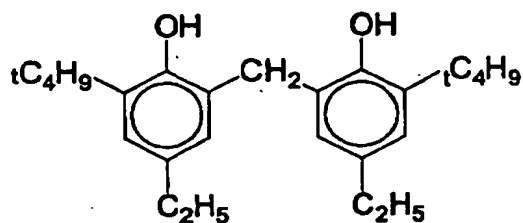


【0 1 1 2】

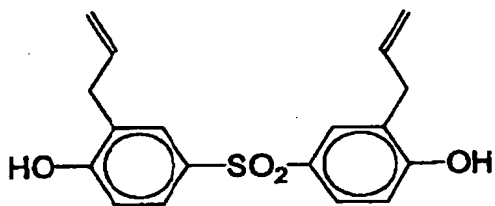
【化 1 2】



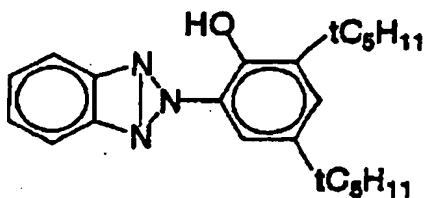
[ 3 0 4 ]



[ 3 0 5 ]



[ 3 0 6 ]



[ 3 0 7 ]

【 0 1 1 3 】

をトリクレジルフォスフェート 1. 0 g、マレイン酸ジエチル 0. 5 g と共に、  
酢酸エチル 1 6. 5 g に添加し、7 0℃ に加熱して溶解した。

この溶液を、水 7 0 g、8 重量% ポリビニルアルコール水溶液 (PVA 2 1 7 C  
、(株) クラレ製) 5 7 g、1 5 重量% のポリビニルアルコール水溶液 (商品名

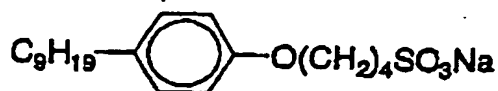
: PVA205C, (株)クラレ製) 20g、下記構造式 [401] で挙げられる化合物及び下記構造式 [402] で表される化合物の2重量%水溶液11.5gを混合した水相中に加えた後、

【0114】

【化13】



[401]



[402]

【0115】

エースホモジナイザー (日本精機 (株) 製) を用いて回転数10000rpmで平均粒径0.7μmになるように乳化し、顕色剤乳化分散物を得た。

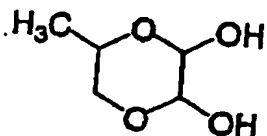
【0116】

(感熱記録層用塗布液Aの調製)

前記マイクロカプセル塗布液A (固形分濃度23重量%) 12g、マイクロカプセルB (24%) 2.5g、前記顕色剤乳化分散物 (固形分濃度22重量%) 50g及び下記構造式 [403] で表される化合物の50重量%水溶液0.7g、コロイダルシリカ (スノーテックス 日産化学 (株) 製) 1.8gを混合して、感熱記録層用塗布液Aを調製した。

【0117】

【化14】



[403]

【0118】

## [感熱記録層用塗布液Cの調製]

マイクロカプセルA (23%)	2.3 g
マイクロカプセルB (24%)	6.6 g
顕色剤 (22%)	33 g
コロイダルシリカ (スノーテックス、日産科学(株)製)	1.5 g
構造式 [403] で表される化合物 50%液	0.4 g

を混合し、感熱記録層用塗布液Bを調製した。

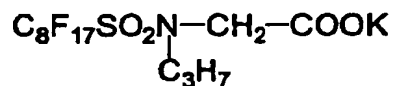
## 【0119】

## [感熱記録層用塗布液Cの調製]

6重量%のPVA水溶液(商品名:PVA124C(株)クラレ製)35g、  
下記構造式 [404] で表される化合物の2%水溶液2g、マイクロカプセルA  
(23%) 0.5gを、5gの水に溶解し、感熱記録層用塗布液Cを調製した。

## 【0120】

## 【化15】



## [404]

## 【0121】

## [BC層(バック層)用塗布液の調製]

石灰処理ゼラチンを1kg、平均粒子径5.7μmの球形PMMAマット剤1  
2重量%を含むゼラチン分散物を757g、構造式 [501] ~ [505] で表  
わされる化合物を以下の含有率で含む紫外線吸収剤の乳化物を3,761g(乳  
化物1kg当たりの紫外線吸収剤含有量は、

構造式 [501] で表される化合物	9.8 g
構造式 [502] で表される化合物	8.4 g
構造式 [503] で表される化合物	9.8 g

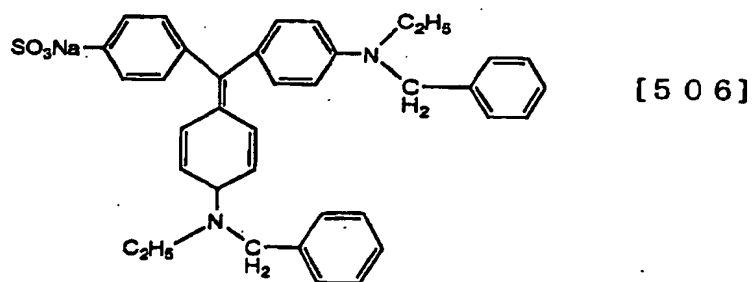
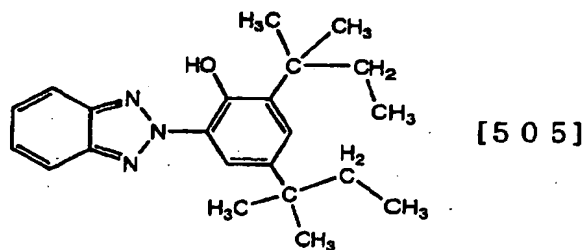
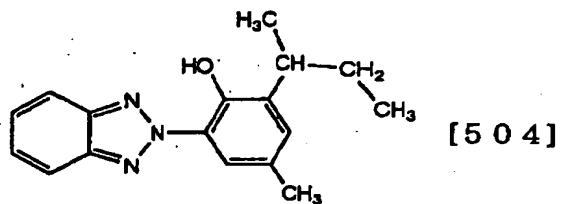
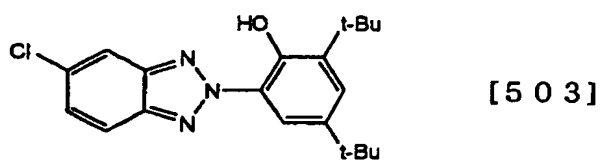
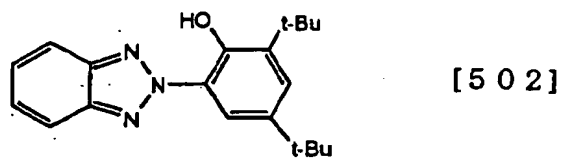
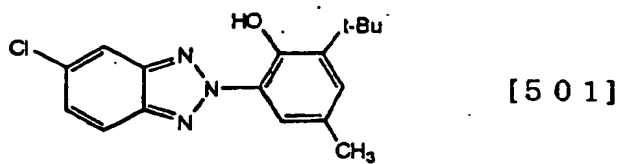
構造式 [ 5 0 4 ] で表される化合物 1 3 . 9 g

構造式 [ 5 0 5 ] で表される化合物 2 9 . 3 g

1, 2 - ベンズイソチアゾリン - 3 - オンを 1 . 7 5 g、ポリ ( p - ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム) (分子量約 4 0 万) を 6 4 . 2 g、構造式 [ 5 0 6 ] で表わされる化合物を 1 0 . 0 g、ポリエチルアクリレートのラテックス 2 0 % 液を 3, 1 8 0 m l、N, N - エチレン - ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) を 7 5 . 0 g、1, 3 - ビス (ビニルスルホニルアセトアミド) プロパンを 2 5 . 0 g、以上に水を加えて全量を 6 2 . 7 7 リットルとなるよう調製した。

【 0 1 2 2 】

【化 16】



【0123】

〔BPC層（バック保護）層用塗布液の調製〕

石灰処理ゼラチンを1kg、平均粒子径0.70μmの球形PMMAマツト剤



15重量%を含むゼラチン分散物を2,000g、メタノールを1,268ml、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オンを1.75g、ポリアクリル酸ナトリウム（分子量約10万）を64.4g、ポリ（p-ビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム）（分子量約40万）を54.0g、p-tert-オクチルフェノキシポリオキシエチレン-エチルスルホン酸ナトリウムを25.2g、N-プロピル-N-ポリオキシエチレン-パーフルオロオクタンスルホン酸アミドブチルスルホン酸ナトリウムを5.3g、パーフルオロオクタンスルホン酸カリウムを7.1g、苛性ソーダでpH=7.0に調製した後水を加えて全量を66.79リットルとなるよう調製した。

## 【0124】

上記のBC層用塗布液及びBPC層用塗布液をJIS-Z8701記載の方法により規定された色度座標で $x=0.2850$ 、 $y=0.2995$ に青色染色した透明PET支持体（厚さ $180\mu\text{m}$ ）上に、支持体に近い側からBC層用塗布液、BP層用塗布液の順でそれぞれ塗布量が $44.0\text{ml}/\text{m}^2$ 、 $18.5\text{ml}/\text{m}^2$ となるように塗布、乾燥した。

## 【0125】

## 〔感熱記録材料の作製〕

上記のBC層を塗設した支持体のBC層と反対の面に、支持体に近い側から感熱発色層A液、B液、C液及び、保護層塗液の順で、それぞれ塗布量が $50\text{ml}/\text{m}^2$ 、 $20\text{ml}/\text{m}^2$ 、 $25\text{ml}/\text{m}^2$ 、 $25\text{ml}/\text{m}^2$ になるように塗布乾燥し、本発明の透明な感熱記録材料を得た。

## 【0126】

## ＜搬送トルクの評価＞

（1）得られた感熱記録材料を、サーマルヘッド（商品名：KGT、260-12MPH8、京セラ（株）製）により、ヘッド圧 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ でエネルギーを変えて記録部分の透過濃度をMACBETH社、TD904透過濃度計、ビジュアルフィルタでエネルギーとODvとの関係を調べ、発色開始エネルギー（ODv-FogODv=0.01になるエネルギー）とODv3.0を与えるエネルギーを求め、 $E_1$ 、 $E_2$ とした。次にプラテンロールと搬送用モーターの間にトー

ションバーを結合し、これを介してトルク計 (AMHERST, NH. USA Vibrac 負荷トルク測定機 II) で  $E_1$  及び  $E_2$  を測定した。  $E_1$  及び  $E_2$  の測定結果を表 1 に示す。

【0127】

(2) 濃度段差の測定。

図 1 に示すような画像パターンを作製し、印加エネルギーが大きく変化する A、B での濃度ムラを目視で評価した。評価結果を表 2 に示す。

【0128】

(実施例 2)

実施例 1 において、保護層用塗布液の調製の際に使用した 6 % スチレンマレイン酸共重合体アンモニウム塩 (ポリマロン 385、荒川化学 (株) 製) 17.5 g の代わりに 6 % のスチレンアクリルアミド水溶液 (ポリマロン 1329、荒川化学 (株) 製) 17.5 g にした以外は、実施例 1 と同様の方法で材料の作製と評価を行なった。

【0129】

(実施例 3)

実施例 1 において、保護層用塗布液の調製の際に使用した 6 % スチレンマレイン酸共重合体アンモニウム塩 (ポリマロン 385、荒川化学 (株) 製) 17.5 g の代わりに 6 % のスチレンスルホン酸アンモニウム塩 (ケミスタット SA109、三洋化成 (株) 製) 17.5 g にした以外は、実施例 1 と同様の方法で材料の作製と評価を行なった。

【0130】

(実施例 4)

実施例 1 において、保護層用塗布液の調製の際に使用した 6 % スチレンマレイン酸共重合体アンモニウム塩 (ポリマロン 385、荒川化学 (株) 製) 17.5 g の代わりに 6 % のスチレンマレイン酸アクリルアミド水溶液 (SS207、近代科学 (株) 製) 17.5 g にした以外は、実施例 1 と同様の方法で材料の作製と評価を行なった。

【0131】

## (実施例 5)

実施例 1 において 6 % スチレンマレイン酸共重合体アンモニウム塩（スチレン／マレイン酸比＝1／1、ポリマロン 3 8 5、荒川化学（株）製）1 7. 5 g の代わりに 6 % スチレンマレイン酸共重合体アンモニウム塩（スチレン／マレイン酸比＝9／1、近代科学（株）製）1 7. 5 g を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で材料の作製と評価を行なった。

## 【0 1 3 2】

## (実施例 6)

6 % スチレンマレイン酸共重合体アンモニウム塩（スチレン／マレイン酸比＝1／1、ポリマロン 3 8 5、荒川化学（株）製）1 7. 5 g の代わりに 6 % スチレンマレイン酸共重合体アンモニウム塩（スチレン／マレイン酸比＝4／6、近代科学（株）製）1 7. 5 g を用いた他は、実施例 1 と同様の方法で材料の作製と評価を行なった。

## (比較例 1)

実施例 1 において、保護層用塗布液の調製の際に使用した 6 % スチレンマレイン酸共重合体アンモニウム塩（ポリマロン 3 8 5、荒川化学（株）製）を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様に感熱記録材料を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。

## 【0 1 3 3】

【表 1】

	(mj/mm <sup>2</sup> )	
	E1	E2
実施例 1	51	110
実施例 2	50	110
実施例 3	51	109
実施例 4	51	110
実施例 5	51	110
実施例 6	50	111
比較例 1	51	110

【 0 1 3 4 】

【表 2】

	高分子	トルク(kg・cm)			濃度ムラ	
		発色開始	OD 3.0	差	A	B
実施例1	スフレン-マレイン酸 NH <sub>4</sub> (共重合比 5/5)	4.6	3.4	1.2	○	○
実施例2	スフレン-アクリルアミド	4.8	3.3	1.5	△ <sup>○</sup>	△ <sup>○</sup>
実施例3	スフレン-スルホン酸 NH <sub>4</sub>	4.7	3.3	1.4	○	○
実施例4	スフレン-マレイン酸アクリルアミド	5.1	3.4	1.7	△	△
実施例5	スフレン-マレイン酸 NH <sub>4</sub> (共重合比 9/1)	5.3	3.4	1.9	△	△
実施例6	スフレン-マレイン酸 NH <sub>4</sub> (共重合比 4/6)	4.6	3.3	1.3	○	○
比較例1	なし	6.6	3.5	3.1	×	×

【 0 1 3 5 】

- : 殆ど段差が認められない。  
 △○ : 微かに段差が認められる。  
 △ : 段差が認められるが実用上、問題にならない。  
 × : 明瞭な段差が認められる。

【 0 1 3 6 】

表 2 の結果から、発色開始と OD v 3. 0 のエネルギーでのトルク差が 2 K g

・ c m以下では、濃度ムラが目立たないことがわかる。したがって、構造式（1）で表される水溶性高分子を保護層に含有させると、発色開始の低エネルギーの搬送トルクが低下し、OD v 3. 0 とのトルク差が小さくなることがわかる。

【 0 1 3 7 】

【発明の効果】

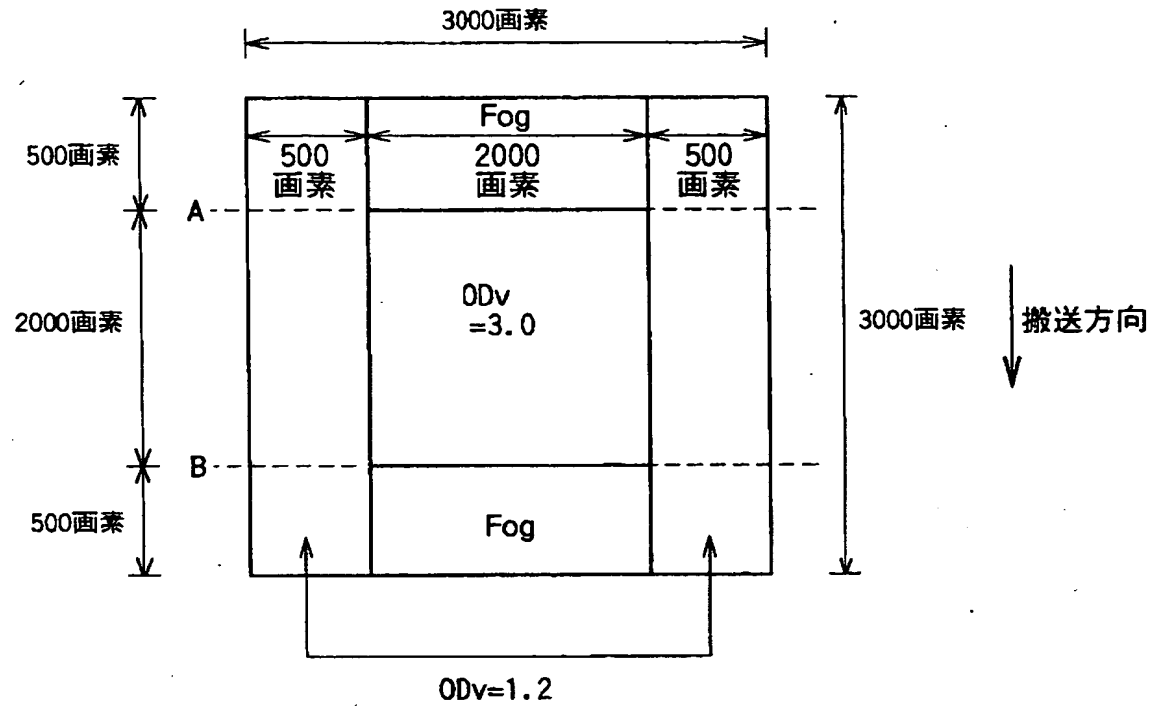
本発明によれば、画像内でサーマルヘッド主査方向の印加熱エネルギーが急激に変化しても濃度ムラが発生しにくい高画質の感熱記録材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 濃度段差の測定方法を示す説明図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 濃度段差の少ない高画質の感熱記録材料の提供。

【解決手段】 支持体上に、少なくとも感熱記録層及び保護層をこの順に有する感熱記録材料において、サーマルヘッドを用いて発色開始エネルギーのときのサーマルヘッドと接触する感熱記録材料の搬送トルク値と、透過濃度 3. 0 の熱エネルギーを与える印加エネルギーで記録したときのサーマルヘッドと接触する感熱記録材料の搬送トルク値との差が  $2 \text{ Kg} \cdot \text{cm}$  以下である感熱記録材料である。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
氏 名 富士写真フイルム株式会社